Prix Flon 1909 (2)

I. LAZENNEC

ANCIEN INTERNE DES ASILES DE LA SEINE

PHARMACIEN DE 1re CLASSE

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

SUR QUELQUES NOUVEAUX DÉRIVÉS

DE LA

PYROCATÉCHINE



PARIS

Jules ROUSSET

1, RUE CASIMIR-DELAVIGNE

ET 12, RUE MONSIEUR-LE-PRINCE

(anciennement 36, rue Serpente.)

1907

I. LAZENNEC
ANCIEN INTERNE DES ASILES DE LA SEINE
PHARMACIEN DE 1re CLASSE
DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

SUR QUELQUES NOUVEAUX DÉRIVÉS

DE LA

PYROCATÉCHINE



PARIS
Jules ROUSSET
1, RUE CASIMIR-DELAVIGNE
ET 12, RUE MONSIEUR-LE-PRINCE
(anciennement 36, rue Serpente.)

1907

A MONSIEUR LE PROFESSEUR BÉHAL

Respectueux hommage.

A MONSIEUR MOUREU
Professeur agrégé

Témoignage de respectueuse reconnaissance
et de profond dévouement.

MEIS ET AMICIS



INTRODUCTION

Il y a quelques années, M. Moureu, après avoir préparé l'orthoxy-phénoxy-aldéhyde,

$$C^6H^4\begin{cases} O - CH^2 - CHO & (1) \\ OH & (2) \end{cases}$$

réussit à déshydrater ce corps au moyen de l'anhydride phosphorique; il avait obtenu ainsi l'*éthène-pyrocatéchine*,

```
        CH       O
       //  \  C  / \
  HC//      \  /    \CH
    |        ||      ||
  HC\\      /  \    /CH
       \\  /  C  \ /
        CH       O
```

prototype d'une famille nouvelle de corps à noyau bioxygéné.

L'orthoxy-phénoxy-acétone,

$$C^6H^4\begin{cases} O - CH^2 - CO - CH^3 & (1) \\ OH & (2) \end{cases}$$

(*Annales de Physique et de Chimie*, VIIe série, t. XVIII.)

lui avait fourni de même, par désydratation, le *méthyl-éthène-pyrocatéchine*

```
        CH        O
      //  \   C  / \
   HC//    \ /  /   \CH
    |       ||       ||
    |       ||       ||
   HC\\    / \  \   /C — CH3
      \\  /   C  \ /
        CH        O
```

Le même ordre d'idées m'a fait songer à tenter la déshydratation de l'orthoxy-phénoxy-acétophénone ;

```
       /O — CH2 — CO — C6 H5 (1)
C6 H4
       \OH                 (2)
```

Celle-ci, en effet, devait nous donner la *Phényl-éthène-pyrocatéchine*

```
        CH        O
      //  \   C  / \
   HC//    \ /  /   \CH
    |       ||       ||
    |       ||       ||
   HC\\    / \  \   /C — C6 H5
      \\  /   C  \ /
        CH        O
```

J'ai ainsi été conduit à préparer l'orthoxy-phénoxy-acétophénone, qui était inconnue auparavant, et à m'assurer de sa double fonction phénolique et cétonique par

l'étude de quelques dérivés. Accessoirement, il m'a paru intéressant de rechercher le mode d'attaque de ce composé, qui possède deux noyaux benzéniques, par l'acide nitrique.

L'exposé de mon travail comprendra quatre chapitres:

Premier chapitre. — Préparation de l'orthoxy-phénoxy-acétophénone et de ses dérivés cétoniques.

Deuxième chapitre. — Ethers de l'orthoxy-phénoxy-acétophénone.

Troisième chapitre. — Action de l'acide nitrique sur l'orthoxy-phénoxy-acétophénone.

Quatrième chapitre. — Phényléthène-pyrocatéchine.

M. le Professeur Moureu m'a donné l'idée de ce travail. Guidé par ses conseils, pendant quelques années trop courtes passées dans son laboratoire, je lui dois d'avoir appris à aimer la recherche en chimie organique. Qu'il me soit permis de lui témoigner ici l'expression bien sincère de ma reconnaissance.

CHAPITRE PREMIER

A. — Préparation de l'acétophénone monobromée.

$C^6H^5 — CO — CH^2 Br$

Pour préparer la bromacétophénone, nous nous sommes arrêtés au procédé de Möhlau (*Berichte*, t. XV, p. 2464), en le modifiant légèrement.

On prend :

Acétophénone..........	100 gr.
Acide acétique crist......	500 —

On ajoute peu à peu à la température ordinaire :

Brome.................	133 gr. 50

On agite le mélange ; Möhlau recommande de le chauffer au bain-marie jusqu'à décoloration. Ce procédé ne réussit pas toujours ; il donne quelquefois une liqueur noire qui ne se décolore plus.

J'expose le mélange pendant environ une heure à la lumière solaire ; la liqueur se décolore tout d'un coup,

avec échauffement et mise en liberté d'acide bromhydrique. On laisse refroidir et on verse le tout dans un excès d'eau froide. La bromacétophénone se précipite d'abord huileuse; elle se prend en une masse cristallisée blanche au bout de quelques heures. On essore le produit à la trompe, on le lave avec un peu d'alcool à 50°, et on le dessèche dans le vide sulfurique. Ce procédé donne des rendements de 80 p. 100 et permet d'obtenir immédiatement le produit pur fondant à 50°.

B. — **Orthoxy-phénoxy-acétophénone**

$$C^6H^4 \left\langle \begin{array}{ll} O - CH^2 - CO - C^6H^5 & (1) \\ OH & (2) \end{array} \right.$$

Préparation. — On prend :

Pyrocatéchine.......	11 gr.	(1 mol.)
Alcool absolu.......	40 —	
Sodium............	2 gr. 30	(1 atome).

La pyrocatéchine étant dissoute dans l'alcool absolu, on y projette le sodium coupé en petits morceaux. Il se forme aussitôt un précipité blanc de pyrocatéchine sodée, et la masse s'échauffe notablement. Quand le dégagement d'hydrogène est terminé, on refroidit rapidement le ballon sous un courant d'eau et on ajoute la solution suivante :

Bromacétophénone......	19 gr. 90	(1 mol.)
Alcool absolu..........	40 —	

Le contenu du ballon s'échauffe alors assez fortement et se colore en jaune brun ; on laisse la réaction s'opérer d'elle-même, sans chauffer. Après complet refroidissement, on verse le mélange dans un grand excès d'eau froide, et on agite vigoureusement. La liqueur hydro-alcoolique contient en suspension un précipité jaune clair qui, essoré à la trompe. et desséché dans le vide sulfurique se présente sous la forme d'un mastic jaune, constitué en grande partie par de l'orthoxy-phénoxy-acétophénone. On peut le faire cristalliser facilement dans de l'alcool méthylique additionné de quelques gouttes d'acide acétique. On obtient ainsi 12 à 13 grammes de produit cristallisé, qui n'est pas encore tout à fait pur. Il fond entre 102° et 110°, il est coloré en jaune brun. Une deuxième cristallisation dans le benzène donne le produit absolument pur, fondant à 111°. Le rendement est de 50 p. 100 environ.

Propriétés. — L'orthoxy-phénoxy-acétophénone se présente en petites aiguilles blanches, facilement solubles dans l'alcool, l'alcool méthylique, l'éther, le chloroforme, moins solubles dans le benzène, semblant insolubles dans la ligroïne légère et dans l'eau.

Bien que possédant une fonction phénolique l'orthoxy-phénoxy-acétophénone est difficilement soluble dans les alcalis. Le produit ne colore pas le perchlorure de fer.

Combustion.

		Grammes		Grammes.
	Substance.....	0,2985	et	0,3015
	H^2O..........	0,1466	et	0,1517
	CO^2..........	0,8061	et	0,8177
Trouvé	H 0/0.........	5,45	et	5,59
	C 0/0.........	73,64	et	74,08
Calculé	H 0/0........	5,26		
	C 0/0.........	73,68		

C. — Dérivés cétoniques de l'orthoxy-phénoxy-acétophénone

Nous avons mis en évidence la fonction cétonique de l'oxy-phénony-acétophénone en préparant *l'oxime, l'hydrazone*, et *la semicarbazone* de ce corps.

1° Oxime

$$C^6H^4 \left\langle \begin{array}{l} O - CH^2 - \underset{\underset{NOH}{\|}}{C} - C^6H^5 \quad (1) \\ OH \qquad\qquad\qquad\qquad (2) \end{array} \right.$$

On dissout :

Oxy-phénoxy-acétophénone....... 2 gr. 28 (1 mol.) dans 15 centimètres cubes d'alcool à 95°, et on y verse une solution préalablement préparée, de :

Chl. d'hydroxylamine.......	0 gr. 80	(th. 0 gr. 69)
Acétate de soude...........	1 —	
Eau........................	4 cmc.	

On rajoute un peu d'alcool dans la liqueur, jusqu'à ce qu'on ait une solution limpide. On laisse le mélange en contact à froid, pendant deux jours. Au bout de ce temps, on verse la liqueur dans un excès d'eau ; l'oxime se précipite sous forme d'aiguilles blanches, qu'on essore à la trompe, et qu'on dessèche dans le vide sulfurique, on obtient ainsi 2 gr. 40 de produit.

L'oxime est assez soluble dans l'alcool, l'alcool méthylique, l'éther et le chloroforme. Elle est moins soluble dans le benzène, et insoluble dans la ligroïne et dans l'eau.

Recristallisée dans le benzène, elle fond à 107-108° et, purifiée par une seconde cristallisation dans l'alcoolméthylique aqueux, elle font exactement à 109° en tube capillaire. Au microscope elle se présente en petites aiguilles blanches très fines.

Combustion.

		Grammes.	Calculé
	Substance....	0,1919	
	H^2O.........	0,0916	
	Co^2..........	0,4890	
Soit	H 0/0.......	5,30	H 0/0.. 5,35
	C 0/0.......	69,51	C 0/0.. 69,14

Dosage d'azote.

Substance....	0 gr. 3430
V...........	17 cmc. 5

t...........	22°		
H...........	740 mm. 4		
a...........	1,1272	Calculé	
Soit N 0/0........	5,75	N 0/0.....	5,76

2° Hydrazone

$$C^6H^4 \begin{cases} O - CH^2 - C - C^6H^5 \quad (1) \\ \qquad\qquad\quad \| \\ OH \qquad\qquad\; N - NH^2 \quad (2) \end{cases}$$

Ce corps s'obtient très aisément en laissant en contact à froid :

Orthoxy-phénoxy-acétophénone..................	2 gr. 28 (1 mol.)
Alcool à 95°..............	40 cmc.
Hydrate d'hydrazine à 40 0/0.	1 gr. 50 (th. 1 gr. 25)

Il se dépose lentement, dans la liqueur, de fins cristaux blancs, dont le volume augmente peu à peu. Au bout de quatre jours, on distille les trois quarts de la liqueur alcoolique, et, par refroidissement l'hydrazone cristallise. On en obtient ainsi 2 gr. 80.

Ce corps est peu soluble à froid et plus soluble à chaud, dans l'alcool, l'alcool méthylique, l'éther, le chloroforme, le benzène, très peu soluble dans la ligroïne et dans l'eau, après recristallisation dans un mélange à parties égales de benzène et de ligroïne (Eb. 58-72°), l'hydrazone se présente en petits cristaux jaune clair fusibles à 91° en tube capillaire.

Combustion.

	Grammes	
Substance	0,2022	
H^2O	0,1130	
CO^2	0,5181	Calculé
Soit H 0/0	6,21	H0/0.. 5,79
— C 0/0	69,88	C 0/0.. 69,42

Dosage d'azote.

Substance.........	0 gr. 1203	
V	12 cmc. 5	
T	22°	
H	740 mm. 4	
a.................	1,1272	Calculé
Soit N 0/0	11,71	N 0/0 — 11,57

3° Semi-carbazone

$$C^6H^4 \begin{cases} O - CH^2 - \underset{\underset{\displaystyle N - NH - CONH^2}{\|}}{C} - C^6H^5 \quad (1) \\ OH \quad (2) \end{cases}$$

On dissout d'une part :

Orthoxy-phénoxy-acétophénone... 2 gr. 28 (1 mol.) dans 40 centimètres cubes d'alcool à 95°.

D'autre part, on prépare la solution suivante :

Chl. de semi-carbazide ...	1 gr. 30 (th. 1 gr. 11)
Acétate de soude	0 gr. 95
Eau....................	4 cmc.

On tiédit les deux solutions et on les mélange. La liqueur reste limpide. Au bout de cinq minutes, de petits cristaux commencent à se déposer au sein de la liqueur.

On laisse le tout en contact à froid pendant quatre jours, puis on distille les deux tiers de l'alcool. Par refroidissement, la semi-carbazone cristallise. On l'essore, on la dessèche dans le vide, et on obtient ainsi 3 gr. 20 de produit.

C'est un corps blauc, se présentant au microscope en fins bâtonnets, assez peu solubles à froid, plus solubles à chaud dans l'alcool, l'alcool méthylique, l'éther, le chloroforme, et assez difficilement soluble dans le benzène et la ligroïne. On l'obtient tout à fait pure par récristallisation dans l'alcool méthylique ; elle fond à 145°5 en tube capillaire.

Combustion.

	Grammes		
Substance........	0,1956		
H^2O	0,0941		
CO^2..............	0,4541	Calculé	
Soit H 0/0...........	5, 34	H 0/0..	5,26
— C 0/0............	63,31	C 0/0..	63,15

Dosage d'azote.

Substance........	0 gr. 1276
V..............	16 cmc. 8

t	23°		
H	749 mm. 2		
a...............	1,1385.	Calculé	
Soit N 0/0	14,98	N 0/0..	14,72

CHAPITRE II

A. — **Ethers de l'orthoxy-phénoxy-acétophénone.**

Après avoir établi la fonction cétonique de l'oxy-phénoxy-acétophénone, il nous reste à mettre en évidence sa fonction phénolique. Dans ce but, nous avons préparé trois éthers : l'*éther benzoïque*, l'*éther méthylique* et l'*éther éthylique*.

1° Ether benzoïque

$$C^6H^4\begin{cases} O - CH^2 - CO - C^6H^5 \\ O - CO\,C^6H^5 \end{cases}$$

Pour obtenir ce dérivé benzoylé, nous avons employé la méthode de Schotten et Baumann.

On délaie 2 gr. 28 (1 mol.) d'oxy-phénoxy-acétophénone dans 50 centimètres cubes d'eau ; la bouillie est introduite dans un ballon entouré d'un mélange réfrigérant, puis on ajoute alternativement, par petites portions, et en agitant constamment, 5 grammes de solution aqueuse de soude caustique au dixième (th. 4 grammes), et 1 gr. 40 de chlorure de benzoyle.

On abandonne ensuite le mélange à la température ordinaire pendant trois heures. Au bout de ce temps, on essore le produit à la trompe, on le lave avec un peu d'alcool à 30°, et on le dessèche dans le vide sulfurique. On obtient ainsi 2 gr. 30 d'un produit blanc sentant légèrement le chlorure de benzoyle.

Il est très soluble dans le chloroforme, assez peu soluble à froid dans l'alcool méthylique, l'alcool éthylique, l'éther et le benzène. Il semble insoluble dans la ligroïne.

Après deux recristallisations dans l'alcool méthylique, on obtient le produit tout à fait pur.

Il est cristallisé en belles tablettes rectangulaires blanches fusibles à 136-137°.

Combustion.

	Grammes		
Substance........	0,2001		
H^2O..............	0,0891		
CO^2..............	0,5584	Calculé	
Soit H 0/0	4,94	H 0/0..	4,81
— C 0/0	76,10	C 0/0..	75,90

2° Ether méthylique

$$C^6H^4 \begin{cases} O - CH^2 - CO - C^6H^5 \\ O - CH^3 \end{cases}$$

Nous avons obtenu ce corps en faisant agir l'iodure de méthyle en excès sur l'oxy-phénoxy-acétophénone sodée en présence d'alcool méthylique absolu.

On dissout :

Oxy-phénoxy-acétophénone . . 6 gr. 84 (3 mol.)
dans Alcool méthylique . . . . 30 cent. cubes.

puis, on y verse une solution, préalablement préparée, de

Sodium . . . . 0 gr. 69 (2 atomes)
dans Alcool méthylique . . 20 cent. cubes.

Il se fait aussitôt un précipité jaune clair d'oxy-phénoxy-acétophénone sodée. On ajoute alors :

Iodure de méthyle . . . . 6 gr. (th. 4,26)

puis on chauffe le mélange au bain-marie à reflux. Au bout de quatre heures, tout produit solide a disparu ; la liqueur est limpide, jaune clair. On distille la moitié de l'alcool, et l'on verse le reste de la liqueur dans 60 centimètres cubes d'eau froide.

Il se fait aussitôt un précipité cristallisé jaune citron, qu'on essore à la trompe, et qu'on lave avec un peu d'alcool à 30°. On n'obtient ainsi 5 gr. 50 de produit.

Il est très soluble dans l'alcool, l'alcool méthylique, le benzène, l'acétone, le chloroforme, beaucoup moins soluble dans l'éther, et semble insoluble dans la ligroïne (Eb. 30-60°) et dans l'eau.

On peut faire recristalliser facilement le produit dans l'éther, et l'on obtient ainsi de belles aiguilles longues blanches, fondant à 101°.

Combustion.

	Grammes.	
Substance....	0,2042	
H^2O	0,1023	
CO^2	0,5558	Calculé
Soit H 0/0........	5,56	H 0/0. 5,78
C 0/0........	74,23	C 0/0. 74,38

3° Ether éthylique

$$C^6H^4 \left\langle \begin{array}{l} O - CH^2 - CO - C^6H^5 \\ O - C^2H^5 \end{array} \right.$$

Le mode opératoire, et la marche générale de la réaction sont les mêmes que dans le cas de l'éther méthylique. On met en œuvre, pour 2 gr. 28 d'orthoxy-phénoxy-acétophénone, 0 gr. 23 de sodium et 5 grammes d'iodure d'éthyle, en présence d'alcool éthylique absolu.

On obtient ainsi 1 gr. 50 d'éther éthylique, qui après purificatiou par cristallisation dans l'alcool, fond à 81°. Le produit se présente au microscope en belles tablettes rectangulaires plus ou moins tronquées. Il est facilement soluble dans l'alcool, l'alcool méthylique, l'éther, l'acétone, le chloroforme, le benzène. Il semble insoluble dans la ligroïne (Eb. 30-60°).

Combustion.

	Grammes.	Calculé
Substance	0,2136	
H^2O	0,1183	
CO^2	0,5863	
Soit H 0/0, ...	6,15	H 0/0. 6,25
C 0/0.	74,86	C 0/0. 75, »

CHAPITRE III

Action de l'acide azotique sur l'orthoxy-phénoxy-acétophénone

Dinitro-orthoxy-phénony-acétophénone.

$$C^6H^2(NO^2)^2 \left\langle \begin{array}{l} O - CH^2 - CO - C^6H^5 \\ OH \end{array} \right.$$

L'orthoxy-phénoxy-acétophénone est attaquée très facilement à froid par l'acide nitrique, en donnant un dérivé dinitré.

A 150 grammes d'acide nitriqne (D = 1,42) contenu dans un ballon entouré d'un mélange réfrigérant, on ajoute peu à peu 10 grammes d'oxyphénoxy-acétophénone dissous dans 60 grammes d'acide acétique cristallisable. L'attaque est assez vive, la liqueur se colore en rouge sombre et, au bout de quelques minutes, un produit cristallisé jaune, très abondant, apparaît au sein de la liqueur. Au bout d'une demi-heure, on verse le contenu du ballon dans un grand excès d'eau froide. Le produit cristallisé qui se précipite est essoré à la trompe et lavé à l'eau. On obtient ainsi 11 grammes de produit.

Propriétés. — La dinitro-orthoxy-phénoxy-acétophénone est peu soluble dans l'alcool, dans l'alcool méthy-

lique, l'éther ; elle se dissout assez facilement dans le chloroforme et dans le benzène, et semble difficilement soluble dans la ligroïne et dans l'eau. Après recristallisation dans l'alcool le produit se présente en fines et longues aiguilles jaune d'or, fondant à 168°, en tube capillaire.

Une analyse complète nous a montré que ce produit est un dérivé dinitré.

Combustion

		Grammes
	Substance........	0,4368
	H^2O.............	0,1510
	CO^2.............	0,8525
Trouvé	H 0/0...........	3,84
	C 0/0...........	53,22

Dosage d'azote.

	Substance........	0 gr. 2263
	V = ...	17 cmc. 6
	t = ...	19°
	H = ...	763 mm.
	f = ...	16 m. 3
	a = ...	1.148
Trouvé	N 0/0...........	8 gr. 84

D'après la théorie, le dérivé dinitré de l'orthoxy-phénoxy-acétophénone doit renfermer :

	Grammes
H 0/0	3,14
C 0/0	52,83
N 0/0	8,80

Constitution de la dinitro-orthoxy-phénoxy-acétophénone

Si l'on considère la formule de l'orthoxy-phénoxy-acétophénone

$$C^6H^4 \left< \begin{array}{l} O - CH^2 - CO - C^6H^5 \ (1) \\ OH \ (2) \end{array} \right.$$

On voit que l'acide nitrique est susceptible d'attaquer soit le noyau aromatique de la pyrocatéchine, soit celui de l'acétophénone, soit l'un et l'autre à la fois.

Il nous fallait donc fixer ces divers points, et rechercher de plus qu'elles étaient les positions occupées par les groupes NO^2. Nous avons, à cet effet, oxydé le dérivé dinitré par le permanganate de potasse, d'une part ; et, de l'autre, nous l'avons soumis à l'action de l'acide bromhydrique à chaud.

1° *Oxydation par le permanganate de potasse.* — Nous avons traité notre produit par une solution aqueuse de permanganate de potasse, d'après l'équation suivante :

$$4MnO^4K + 2H^2O = 4MnO^2 + 4KOH + O^6$$

A 2 gr. 70 de dérivé dinitré, on ajoute peu à peu une solution de 4 gr. 04 de permanganate de potasse dissous dans 200 centimètres cubes d'eau, et l'on chauffe au bain-marie bouillant pendant deux heures. Après refroidissement, on ajoute au mélange de l'acide chlorhydrique dilué en léger excès, de manière à saturer la potasse qui a pris naissanee et à dissoudre le bioxyde de manganèse formé, La liqueur est jaune clair, et contient un précipité jaune brun. Ce produit, séparé par filtration, pèse 0 gr. 60, et fond, après recristallisation dans l'alcool à 167-168° ; c'est évidemment un peu de dérivé dinitré qui aura échappé à l'oxydation.

La liqueur, séparée de ce produit, est épuisée à l'éther, La solution éthérée abandonne ensuite à l'évaporation 0 gr. 80 d'un produit cristallisé, qui, après essorage sur plaque poreuse et purification par dissolution dans la soude diluée, reprécipitation par l'acide chlorhydrique et puis recristallisation dans l'eau bouillante, fond à 120-121°. C'est exactement le point de fusion de l'acide benzoïque ; le mélange de ce produit avec l'acide benzoïque fond également à 120-121°, ce qui assure l'identification.

Remarquons que l'acide benzoïque ne peut provenir que du noyau aromatique de l'acétophénone, qui est par conséquent resté intact. Il en résulte que la nitration s'est effectuée exclusivement dans le noyau de la pyrocatéchine.

2° *Action de l'acide bromhydrique sur le dérivé nitré.* — Il nous reste à fixer la position des groupes NO^2 dans le noyau,

On chauffe pendant quatre heures à reflux, au bain d'huile, un mélange de dinitro-orthoxy-phénoxy-acétophénone et de 15 centimètres cubes d'acide bromhydrique concentré. Le contenu du ballon prend assez rapidement une coloration brun noir. Après complet refroidissement, on jette le tout dans 60 centimètres cubes d'eau froide, et on agite à l'éther par deux fois. Par évaporation de la solution éthérée, on obtient 0 gr. 30 d'un corps jaune, très bien cristallisé, fondant à 160–162°. Ce produit, après deux recristallisations dans le benzène, où il est peu soluble à froid, fond à 164° (corr.), en tube capillaire.

Il possède les caractères de la 3-5-Dinitropyrocatéchine.

OH
1 OH
6 2
5 3
O^2N 4 NO^2

qui a déjà été obtenue par Nietzki et Moll, (B. *26*, 2183); ces auteurs indiquent également comme point de fusion 164°.

Afin de compléter d'ailleurs l'identification, nous avons préparé la 3-5-Dinitropyrocatéchine de Nietzki et Moll. Ainsi que l'indiquent les auteurs, nous avons transformé le diacétate de pyrocatéchine en dérivé dinitré; au contact de l'acide sulfurique concentré, le diacétate de dinitropyrocatéchine se saponifie, en donnant la

3-5-Dinitropyrocatéchine, qui, recristallisée dans l'alcool, fond à 164°.

Le mélange de ce corps avec celui que nous avions obtenu plus haut, dans l'action de l'acide bromhydrique sur notre dérivé dinitré, fond exactement à 164°.

D'après les faits qui précèdent, deux formules, et deux seulement, sont possibles pour notre dérivé nitré :

$O-CH^2-CO-C^6H^5$; OH ; NO^2 ; NO^2

(I)

$O-CH^2-CO-C^6H^5$; O^2N ; OH ; NO^2

(II)

Mais, nous ferons remarquer que MM. Grimaux et Lefebvre (*Bull. Soc. Chim.*, 3e série, t. VI, p. 4181) en nitrant le gaïacol, éther-oxyde de la pyrocatéchine, ont obtenu un dinitrogaïacol dont ils ont établi la constitution par l'étude des produits de réduction, constitution qui est représentée par le schéma

$O-CH^3$; OH ; O^2N ; NO^2

dans lequel l'un des deux NO^2 est en position ortho par rapport à la fonction phénol, et l'autre en méta par rapport à la fonction éther-oxyde.

On remarquera que l'orthoxy phenoxy-acétophénone est comme le gaïacol un éther oxyde. Son noyau de la pyrocatéchine doit donc se nitrer de la même manière que le gaïacol, et, il est très vraisemblable que la formule de constitution de notre dérivé dinitré est la suivante

$$O - CH^2 - CO - C^6\,H^5$$

OH

O^2N NO^2

CHAPITRE IV

Phényléthène-pyrocatéchine.

```
       CH        O
     //   \  C  /  \
  HC//     \   /    \CH
   |        ||       ||
   |        ||       ||
  HC\\     /  \     /C — C⁶ H⁵
     \\   /  C  \  /
       CH        O
```

Ainsi que nous l'avons exposé dans notre introduction, nous avions surtout comme but dans ce travail d'obtenir la phényléthène-pyrocatéchine au moyen de l'orthoxy-phénoxy-acétophénone.

Il nous est tout naturellement venu à l'idée d'employer les procédés qui avaient réussi à M. Moureu, pour obtenir l'éthène-pyrocatéchine et la méthyléthène-pyrocatéchine. L'action déshydratante de l'anhydride phosphorique sur l'orthoxy-phénoxy-aldéhyde et sur l'orthoxy-phénoxy-acétone lui avait fourni ces deux corps avec une assez grande facilité.

C'est en vain, toutefois, que nous avons essayé de faire agir sur l'orthoxy-phénoxy-acétophénone, en variant même souvent les conditions de l'expérience, les principaux agents de déshydratation, tels que l'anhydride phosphorique, le chlorure de zinc, le chlorure de

zinc en solution dans l'acide acétique. Dans toutes ces expériences, on retrouvait le produit initial intact, et il se formait en mêmetemps une proportion plus ou moins abondante de matières goudronneuses.

Nous avons pensé alors que peut-être l'action de la chaleur suffirait à produire la déshydratation. En effet, nous sommes arrivés aisément à obtenir la phényléthène-pyrocatéchine par une simple distillation dans le vide de notre produit. Il est nécessaire toutefois de prendre certaines précautions.

Voici quelques détails manipulatoires :

Tout d'abord, il faut employer un ballon d'assez grand volume, et n'opérer que sur peu de substance à la fois ; ainsi, nous traitons 4 à 5 grammes contenus dans un ballon de 30 centimètres cubes. En effet, lorsque, après avoir fondu le produit, on continue à chauffer, au bout de deux à trois minutes, une réaction très vive se déclare : des fumées jaunes se dégagent, et une mousse très abondante, due sans doute à la mise en liberté d'eau, se produit. Pour cette même raison, il est nécessaire de chauffer à feu nu.

Puis, tout d'un coup, les fumées jaunes disparaissent, la mousse diminue, et, à 232° sous 12 millimètres, il distille une huile incolore, qui cristallise aussitôt.

Il est bon de ne pas pousser trop loin la distillation, qui doit, en outre, être conduite rapidement.

En opérant de cette façon, 3 grammes d'oxyphénoxyacétophénone donnent 0 gr. 90 de produit distillé brut. Après recristallisation dans l'alcool méthylique, il fond à 68-69°, et une deuxième cristallisation

dans le même solvant, le fournit tout à fait pur, fondant à 73°.

La phényléthène-pyrocatéchine se présente en fines lamelles blanches, facilement solubles dans l'alcool, l'alcool méthylique, l'éther, le benzène, le chloroforme, semblant insolubles dans l'eau et dans la ligroïne légère.

Combustion.

		gr.	
	Substance..	0,2095	
	H^2O	0,1015	
	CO^2.......:	0,6145	Calculé
Trouvé	H 0/0	5,38	H 0/0. 4,76
	C 0/0......	79,99	C 0/0. 80,00

Action du brome sur la phénylethène-pyrocatéchine.

Phénylethène pyrocatéchine...	2 gr. 10 (1 mol.)
Sulfure de carbone...........	10 cmc.
Brome.....................	1 gr. 60 (2 at.)
Sulfure de carbone..........	16 cmc.

On dissout le corps dans le sulfure de carbone ; on refroidit le mélange énergiquement, et on y verse la solution sulfo-carbonique de brome. L'absorption est immédiate, et a lieu sans dégagement d'acide bromhydrique.

Le composé d'addition qui prend ainsi naissance

$$C^6H^4 \left< \begin{array}{l} O - CHBr \\ \quad\quad | \\ O - CBr - C^6H^5 \end{array} \right.$$

semble être instable. Si, en effet, on évapore à froid dans le vide le sulfure de carbone dans lequel le dérivé bromé est dissous, il reste 3 gr. 60 d'une pâte brune, ferme, noircissant assez vite à l'air. Nous n'avons pas réussi à isoler le corps pur. Il nous a toutefois été facile d'établir sa constitution, et, du même coup, celle de la phényléthène-pyrocatéchine.

Constitution de la phényléthène-pyrocatéchine.

Pour établir cette constitution, nous avons employé le procédé que Moureu a décrit à propos de l'éthène-pyrocatéchine et de la méthyléthène-pyrocatéchine (*Annales de physique et chimie*, 7e série, t, XVIII).

Considérons la formule du bibromure de phényléthène-pyrocatéchine, que nous venons de donner plus haut.

Nous voyons immédiatement que les deux groupements

$$\left(- O - \overset{\displaystyle Br}{\overset{|}{\underset{|}{CH}}} \right) \quad \text{et} \quad \left(- O - \overset{\displaystyle Br}{\overset{|}{\underset{|}{C}}} - C^6H^5 \right)$$

qui existent dans cette formule, peuvent êtres considérés comme les éthers bromhydriques des groupements acétaliques correspondants :

$$\left(-\mathrm{O}-\overset{\mathrm{OH}}{\underset{|}{\overset{|}{\mathrm{CH}}}} \right) \quad \text{et} \quad \left(-\mathrm{O}-\overset{\mathrm{OH}}{\underset{|}{\overset{|}{\mathrm{C}}}}-\mathrm{C^6H^5} \right)$$

Ces éthers bromhydriques doivent donc être peu stables, et leur saponification doit engendrer la formation de ces groupements acétaliques.

Effectivement, l'eau chaude, au contact du bibromure, devient immédiatement acide.

Nous avons opéré cette saponification de la façon suivante : 3 gr. 70 (1 mol.) de bibromure sont dissous dans 50 centimètres cubes d'eau ; on y ajoute 1 gramme de carbonate de chaux destiné à saturer les deux molécules d'acide bromhydrique qui doivent s'éliminer, puis on porte le tout sur le bain-marie à 50 degrés. Il se produit aussitôt un vif dégagement de gaz carbonique. On laisse le tout sur le bain-marie, à la même température, pendant huit heures. Au bout de ce temps, presque tout le carbonate de chaux est dissous.

La réaction, en effet, a dû se produire ainsi :

$$\mathrm{C^6H^4}\left\langle \begin{array}{l} \mathrm{O-CHBr} \\ \quad\;\; | \\ \mathrm{O-CBr-C^6H^5} \end{array} \right. + \mathrm{2H^2O}$$

Bibromure de phényléthène-pyrocatéchine.

$$= \mathrm{C^6\ H^4}\left\langle \begin{array}{l} \mathrm{OH} \\ \mathrm{OH} \end{array} \right. + \begin{array}{l} \mathrm{CHO} \\ | \\ \mathrm{CO-C^6H^5} \end{array} + \mathrm{2HBr}$$

Pyrocatéchine — Phénylglyoxal

La liqueur aqueuse renferme une masse pâteuse jaune brun, qui doit être évidemment le phénylglyoxal, tandis que la pyrocatéchine reste en solution.

On agite le tout à l'éther : La liqueur aqueuse séparée de la couche éthérée nous a donné, en effet, la réaction caractéristique de la pyrocatéchine et des diphénols ortho avec le perchlorure de fer en solution aqueuse étendue, belle coloration vert émeraude passant au rouge violet par addition de carbonate de soude.

Quant à la couche éthérée, nous l'avons évaporée ; elle nous a donné 0 gr. 90 d'une huile brune très visqueuse qui devait renfermer du phénylglyoxal. Nous avons en effet identifié ce produit en préparant son osazone.

Dans ce but, nous avons dissous l'huile brune dans un peu d'alcool à 95°, et nous avons traité cette solution par la quantité théorique de phénylhydrazine, et par un léger excès d'acide acétique, puis nous avons chauffé ce mélange à reflux pendant deux heures. Par refroidissement, il s'est déposé dans le ballon une masse solide jaune, qui, après recristallisation dans l'alcool, se présentait en fines aiguilles jaunes fondant à 147-149°.

L'osazone du phénylglyoxal avait déjà été préparée par Muller et Pechmann (B. *22*, 2558) qui indiquent comme point de fusion 152°. La petite quantité de matière dont nous disposions ne nous a pas permis de purifier complètement le produit. Un dosage d'azote a d'ailleurs donné un résultat satisfaisant :

Substance	0 gr. 1005	
V	15 cmc. 4	
t	22°	
H........	744 mm.	
a........	1.1333	Calculé
Trouvé N 0/0....	17 gr. 36	N 0/0.. 17,83

RÉSUMÉ ET CONCLUSION

Nous rappellerons sommairement, en terminant, les divers faits ou résultats nouveaux que nous avons trouvés au cours de notre travail.

1° Nous avons modifié avantageusement le procédé de préparation de la bromacétophénone ;

2° Nous avons obtenu les corps nouveaux suivants :

Ortho oxy-phénoxy-acétophénone.
— — — Oxime,
Hydrazone,
Semi-carbazone,
Éther benzoïque,
Éther méthylique,
Éther éthylique,
Dinitro-orthoxy-phénoxy-acétophénone,
Phényléthène-pyrocatéchine ;

3° Nous avons montré que l'acide nitrique attaque l'orthoxy-phénoxy-acétophénone en donnant un dérivé dinitré, dont nous avons étudié la constitution.

4° Enfin, la constitution de la phényléthène-pyrocatéchine a pu être nettement établie par l'étude des produits de dédoublement de son bibromure.



IMPRIMERIE F. DEVERDUN, BUZANÇAIS (INDRE).


IMP. F. DEVERDUN
BUZANÇAIS (Indre)